

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 485 820 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**21.08.1996 Patentblatt 1996/34**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C08F 4/602, C08F 10/00**

(21) Anmeldenummer: **91118679.9**

(22) Anmeldetag: **01.11.1991**

### (54) Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers

Process for preparing olefin polymers

Procédé de préparation de polymères oléfiniques

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

(30) Priorität: **12.11.1990 DE 4035885**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.05.1992 Patentblatt 1992/21**

(60) Teilanmeldung: **96100539.4**

(73) Patentinhaber: **HOECHST  
AKTIENGESELLSCHAFT  
65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Winter, Andreas, Dr.  
W-6246 Glashütten (DE)**
- **Antberg, Martin, Dr.  
W-6238 Hofheim am Taunus (DE)**
- **Spaleck, Walter, Dr.  
W-6237 Liederbach (DE)**
- **Rohrmann, Jürgen, Dr.  
W-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**
- **Dolle, Volker, Dr.  
W-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 384 264**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymeren mit enger Molmassenverteilung und hoher Isotaktizität.

Aus der Literatur sind lösliche Metallocenverbindungen auf Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirkon-alkyl bzw. -halogenid in Kombination mit oligomeren Aluminoxanen bekannt. Mit diesen Systemen können Ethylen und Propylen mit mäßiger Aktivität polymerisiert werden, man erhält jedoch kein isotaktisches Polypropylen. Die so hergestellten Polypropylene sind amorph und haben deshalb keinen definierten Schmelzpunkt.

Weiterhin ist von dem Katalysatorsystem Bis(cyclopentadienyl)titandiphenyl/Methylaluminoxan bekannt, daß es Propylen in Stereoblockpolymere, d.h. Polypropylen mit mehr oder weniger langen isotaktischen Sequenzen, umzuwandeln vermag (vgl. US-PS 4,522,982). Deutliche Nachteile dieses Katalysatorsystems sind die großtechnisch irrelevanten Polymerisationstemperaturen (0 °C bis -60 °C), die völlig unbefriedigenden Katalysatoraktivitäten und die im Vergleich zu großtechnisch mit Heterogenkatalysatorsystemen auf  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ -Katalysatorbasis hergestelltem Polypropylen zu niedrig liegenden Schmelzpunkte der Polypropylenprodukte.

Die Herstellung von isotaktischem Polypropylen gelingt mit Hilfe des Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorids zusammen mit einem Aluminoxan in einer Suspensionspolymerisation (vgl. EP-A 185 918). Das Polymer besitzt eine enge Molmassenverteilung, was für bestimmte Anwendungen, beispielsweise für den Hochleistungsspritzguß, von Vorteil ist.

Neben einer Reihe anderer Mängel wie zu niedrige Metallocenaktivitäten oder schlechte Produktmorphologie liegen die Schmelzpunkte auch dieser Polypropylene zu niedrig, d.h. ihre Kristallinität und somit ihre Härte sind für einen Einsatz des Polymers als Konstruktionswerkstoff noch zu gering.

Es wurde auch eine spezielle Voraktivierungsmethode des Metallocens mit einem Aluminoxan vorgeschlagen, welche zu einer beachtlichen Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems und zu einer deutlichen Verbesserung der Kornmorphologie des Polymeren führt (vgl. DE -A-37 26 067).

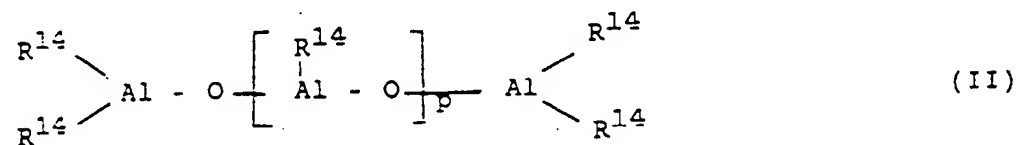
Eine entscheidende Verbesserung der Schmelzpunkte, Kristallinitäten und Härten der so hergestellten Polymere ist dadurch aber nicht zu erreichen.

Diese Eigenschaften besitzen jedoch für den Einsatz von Polymeren als Konstruktionswerkstoffe (z.B. Großhohlkörper, Rohre, Formteile) große Bedeutung.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren und einen Katalysator zu finden, mittels dessen bei hoher Aktivität Polymere enger Molmassendispersität und hoher Stereospezifität mit höherem Schmelzpunkt und somit höherer Kristallinität und höherer Härte hergestellt werden können.

Es wurde gefunden, daß unter Verwendung von in der Ligandsphäre in bestimmter Weise substituierten, verbündeten Metallocensystemen diese Aufgabe gelöst werden kann.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel  $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$ , worin  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetalverbindung und einem Aluminoxan, bevorzugt der Formel (II)



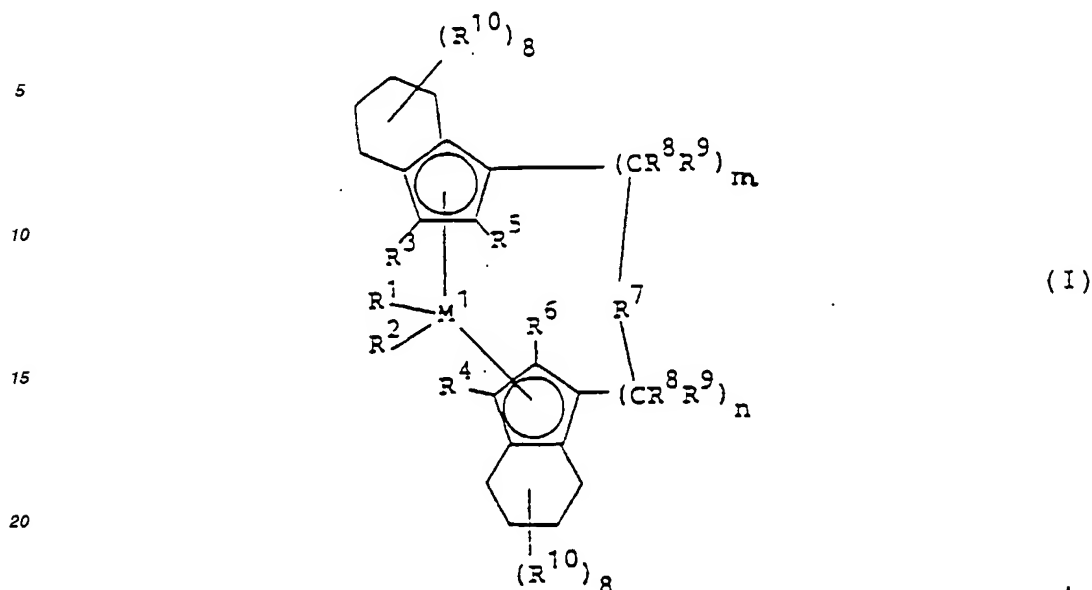
für den linearen Typ und/oder der Formel III



für den cyclischen Typ,

wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste  $\text{R}^{14}$  gleich oder verschieden sein können und eine  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Arylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 bedeutet, und/oder einer Salzartigen Verbindung der Formel  $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_4$  oder der Formel  $\text{R}_3\text{PHBR}'_4$ , worin  $x = 1, 2$  oder 3 ist,  $\text{R} = \text{Alkyl}$  oder Aryl gleich oder verschieden sind und  $\text{R}' = \text{Aryl}$  sind, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann, besteht, dadurch

gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I ist,



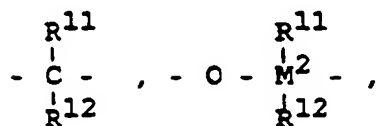
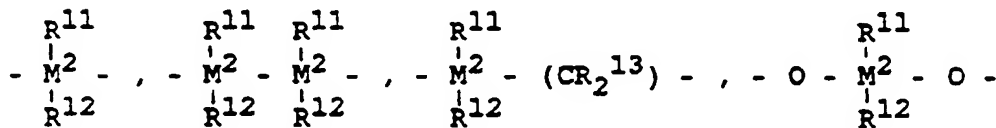
25  $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

30  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

35  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, einen  $-NR_2^{15}$ ,  $-SR^{15}$ ,  $-OSiR_3^{15}$ ,  $-SiR_3^{15}$  oder  $-PR_2^{15}$ -Rest bedeuten, worin  $R^{15}$  ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe oder eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe ist,

40  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^3$  und  $R^4$  genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $R^5$  und  $R^6$  nicht Wasserstoff sind,

$R^7$



$=BR^{11}$ ,  $=AIR^{11}$ ,  $-Ge-$ ,  $-Sn-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $=SO$ ,  $=SO_2$ ,  $=NR^{11}$ ,  $=CO$ ,  $=PR^{11}$  oder  $=P(O)R^{11}$  ist,

wobei

55  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe,  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  oder  $R^{11}$  und  $R^{13}$  jeweils mit

den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

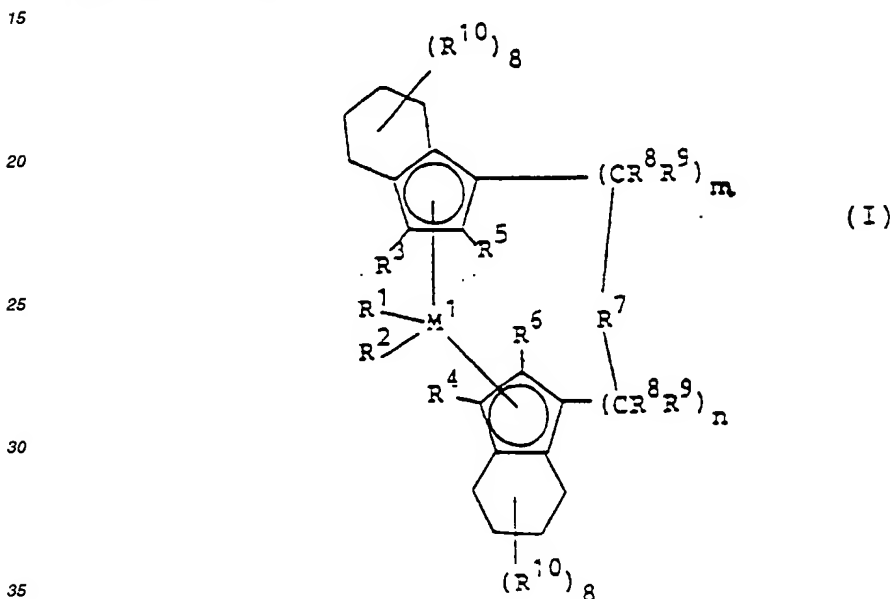
$M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist,

5  $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^{11}$  genannte Bedeutung haben,

$m$  und  $n$  gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei  $m$  plus  $n$  null, 1 oder 2 ist, und die Reste  $R^{10}$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  genannte Bedeutung haben.

Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminoxan und/oder einer Salzartigen Verbindung der Formel  $R_x NH_{4-x} Br'_4$  oder der Formel  $R_3 PHBR'_4$ , worin  $x=1,2$  oder 3 ist,  $R$  = Alkyl oder Aryl gleich oder verschieden sind und  $R'$  = Aryl sind, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann, und einem Metallocen der Formel I



In Formel I ist  $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Zirkon, Hafnium und Titan.

$R^1$  und  $R^2$  sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise

$C_1$ - $C_3$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise

$C_1$ - $C_3$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise

$C_6$ - $C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise

$C_6$ - $C_8$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise

45  $C_2$ - $C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -, vorzugsweise

$C_7$ - $C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -, vorzugsweise

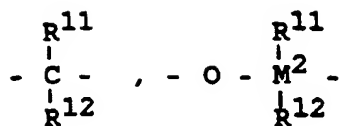
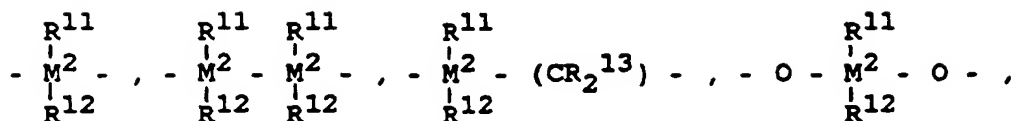
$C_7$ - $C_{12}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{40}$ -, vorzugsweise

$C_8$ - $C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

50  $R^3$  und  $R^4$  sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppe, einen  $-NR_2^{15}$ ,  $-SR^{15}$ ,  $-OSiR_3^{15}$ ,  $-SiR_3^{15}$ , oder  $-PR_2^{15}$ -Rest, worin  $R^{15}$  ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, oder eine  $C_1$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1$ - $C_3$ -Alkylgruppe oder  $C_6$ - $C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6$ - $C_8$ -Arylgruppe ist. Besonders bevorzugt sind  $R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff.

55  $R^5$  und  $R^6$  sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und haben die für  $R^3$  und  $R^4$  beschriebene Bedeutung, mit der Maßgabe, daß  $R^5$  und  $R^6$  nicht Wasserstoff sein dürfen. Bevorzugt sind  $R^5$  und  $R^6$  ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl, das halogeniert sein kann, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder Trifluormethyl, insbesondere Methyl.

$R^7$  ist



$\text{M}^2 = \text{BR}^{11}, =\text{AlR}^{11}, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, =\text{SO}, =\text{SO}_2, =\text{NR}^{11}, =\text{CO}, =\text{PR}^{11}$  oder  $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$ , wobei  $\text{R}^{11}, \text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Fluoralkylgruppe, vorzugsweise  $\text{CF}_3$ -Gruppe, eine  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_6\text{-C}_8$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Alkylarylgruppe bedeuten, oder  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  oder  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{13}$  bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

$\text{M}^2$  ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

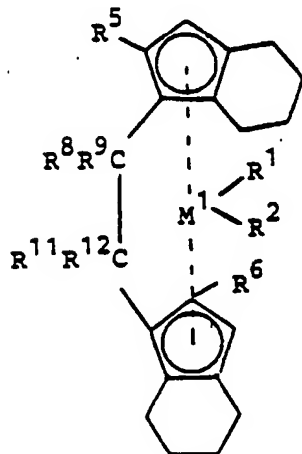
$\text{R}^7$  ist vorzugsweise  $=\text{CR}^{11}\text{R}^{12}, =\text{SiR}^{11}\text{R}^{12}, =\text{GeR}^{11}\text{R}^{12}, -\text{O}-, -\text{S}-, =\text{SO}, =\text{PR}^{11}$  oder  $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{11}$ .

$\text{R}^8$  und  $\text{R}^9$  sind gleich oder verschieden und haben die für  $\text{R}^{11}$  genannte Bedeutung.

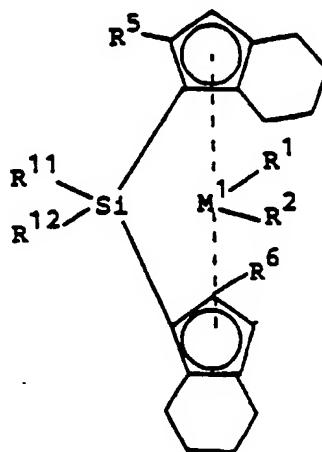
$m$  und  $n$  sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei  $m$  plus  $n$  null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

Die Reste  $\text{R}^{10}$  sind gleich oder verschieden und haben die für  $\text{R}^{11}, \text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  genannte Bedeutung. Bevorzugt sind die Reste  $\text{R}^{10}$  Wasserstoffatome oder eine  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppe.

Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene die Verbindungen der Formeln A, B und C

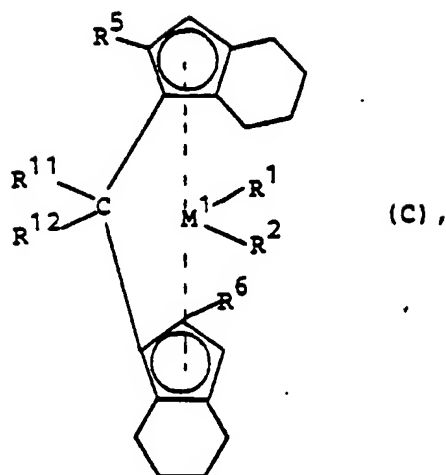


(A) ,



(B) ,

mit

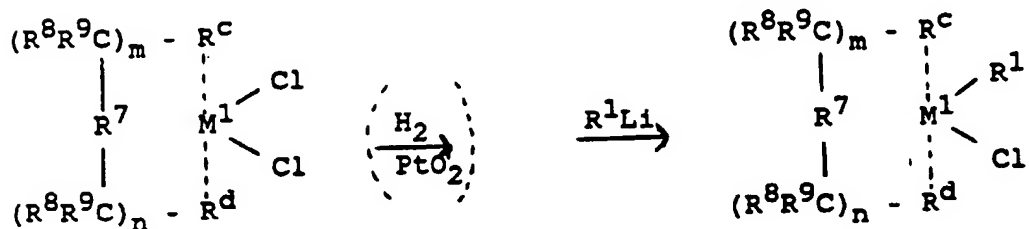
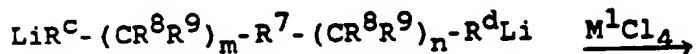
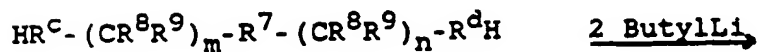
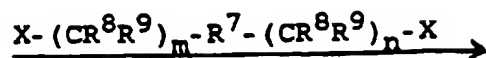
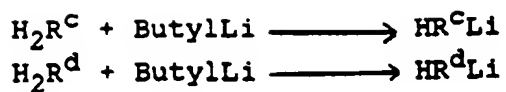


$M^1 = \text{Zr, Hf}$ ;  $R^1, R^2 = \text{Methyl, Chlor}$ ;  $R^5, R^6 = \text{Methyl, Ethyl, Trifluormethyl}$  und  $R^8, R^9, R^{11}$  und  $R^{12}$  mit den obengenannten Bedeutungen, insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen I.

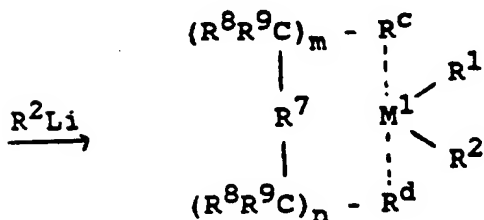
Die chiralen Metallocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Poly-1-olefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden sollte jedoch die meso-Form der Metallocen $\acute{e}$ , da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann.

Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

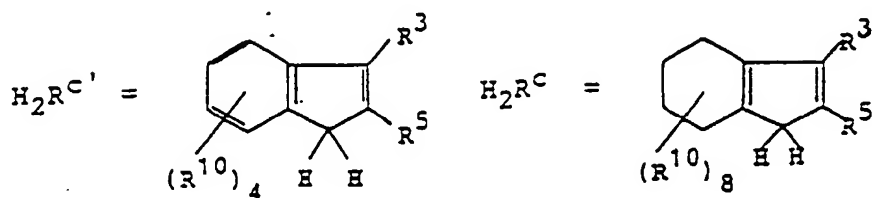
Die vorstehend beschriebenen Metallocene können beispielsweise nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

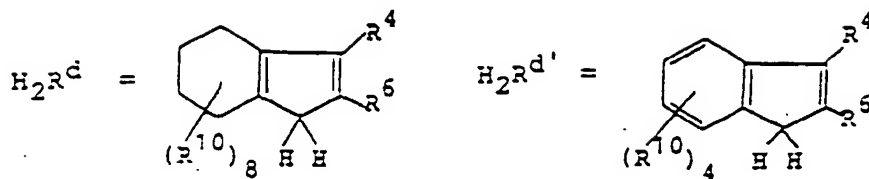


(zusätzlicher Hydrierschritt falls von  $\text{H}_2\text{R}^{\text{C}'}$  und  $\text{H}_2\text{R}^{\text{d}'}$  ausgegangen wird)



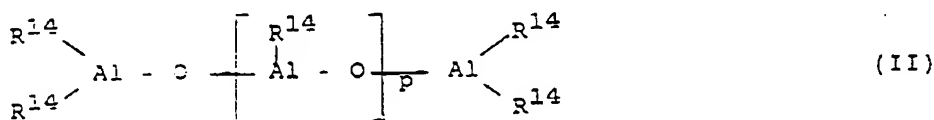
X = Cl, Br, I, O-Tosyl;





Die Herstellungsverfahren sind literaturbekannt; vgl. Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67, EP-A 320 762 und die Ausführungsbeispiele.

Erfindungsgemäß wird als Cokatalysator ein Aluminoxan, bevorzugt der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ verwendet, wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste  $R^{14}$  gleich oder verschieden sein können und eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{16}$ -Arylgruppe oder Wasserstoff bedeuten-, und  $p$  eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste  $R^{14}$  gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste  $R^{14}$  unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste  $R^{14}$ ) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen  $R^{14}$  werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ( $AlR_3 + AlR'_3$ ) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kommmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von  $10^{-4}$  - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 0 bis  $70^\circ\text{C}$ .

Das Metallocen kann auch vopolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vopolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel  $R_xNH_{4-x}BR'_4$  oder der Formel  $R_3PHBR'_4$  als Cokatalysator verwendet. Dabei sind  $x = 1, 2$  oder 3,  $R$  = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und  $R'$  = Aryl, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt eines Metallocens mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004 und die Herstellungsbeispiele E und F). Zur Entfernung von



im Propylen vorhandener Katalysatorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise  $\text{AlMe}_3$  oder  $\text{AlEt}_3$  vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Propylen wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von  $-60$  bis  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $30$  bis  $80^\circ\text{C}$ , durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel  $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$ . In dieser Formel sind  $\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen.

$\text{R}^a$  und  $\text{R}^b$  können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere wird Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt  $0,5$  bis  $100$  bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von  $5$  bis  $64$  bar.

Dabei wird das Metallocen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminiumoxan wird in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die erfindungsgemäßen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen  $30$  und  $80^\circ\text{C}$  Polymere mit hoher Molmasse, hoher Stereospezifität, enger Molmassendispersität und insbesondere einem hohen Schmelzpunkt, gleichbedeutend mit hoher Kristallinität und hoher Härte, erzeugen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

VZ = Viskositätszahl in  $\text{cm}^3/\text{g}$

$M_w$  = Molmassengewichtsmittel } ermittelt durch Gelper-  
 $M_w/M_n$  = Molmassendispersität } meationschromatographie

II = Isotaktischer Index (II =  $\text{mm} + 1/2 \text{mr}$ ) ermittelt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

$n_{\text{iso}}$  = Länge der isotaktischen Blöcke (in Propyleneinheiten) ( $n_{\text{iso}} = 1 + 2 \text{mm/mr}$ ) ermittelt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Schmelzpunkte und Schmelzwärmen  $\Delta H_{\text{Schm}}$  wurden mit DSC bestimmt ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$  Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit).

Der Schmelzindex MFI ( $230^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ kg}$  Belastung) wurde nach DIN 53 735 gemessen und in  $\text{g}/10 \text{ min}$  angegeben.

Synthese der in den Beispielen verwendeten Metallocene:

Die Herstellung der Chelatliganden  $\text{LiR}^c\text{-(CR}^8\text{R}^9)_m\text{-R}^7\text{-(CR}^8\text{R}^9)_n\text{-R}^d\text{Li}$  durch Deprotonierung ist bekannt und erfolgt gemäß:

J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 2030-2031, ibid. 110 (1988) 6255-6256, ibid. 109 (1987), 6544-6545, J. Organomet.

Chem., 322 (1987) 65-70, New. J. Chem. 14 (1990) 499-503, Bull. Soc. Chim., 1967, 2954.

Die als Ausgangssubstanzen dienenden Indenylverbindungen  $\text{H}_2\text{R}^c$  und  $\text{H}_2\text{R}^d$  bzw.  $\text{H}_2\text{R}^c$  und  $\text{H}_2\text{R}^d$  werden in Anlehnung an oder gemäß bekannten, Synthesevorschriften hergestellt:

J. Org. Chem., 49 (1984) 4226-4237, J. Chem. Soc., Perkin II, 1981, 403-408, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6702, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 567, J. Med. Chem., 30 (1987) 1303-1308, Chem. Ber. 85 (1952) 78-85 und die Ausführungsbeispiele.

## Synthese der Ausgangssubstanzen

## I) Synthese von 2-Me-Inden

5 110,45 g (0,836 mol) 2-Indanon wurden in 500 ml Diethylether gelöst und 290 cm<sup>3</sup> 3 n (0,87 mol) etherische Methylgrignardlösung so zugetropft, daß leicht refluxierte. Nach 2 h Kochen unter leichtem Rückfluß wurde auf eine Eis/Salzsäure-Mischung gegeben und mit Ammoniumchlorid ein pH von 2-3 eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit NaHCO<sub>3</sub> und Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Es wurden 98 g Rohprodukt (2-Hydroxy-2-methylindan) erhalten, welches nicht weiter gereinigt wurde.

10 In 500 cm<sup>3</sup> Toluol wurde dieses Produkt gelöst, mit 3 g p-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider bis zur Beendigung der Wasserabspaltung erhitzt, eingengt, in Dichlormethan aufgenommen und über Silicagel filtriert und im Vakuum destilliert (80°C/10 mbar).

Ausbeute: 28,49 g (0,22 mol-26 %).

15 Die Synthese dieser Verbindung ist auch beschrieben in: C.F. Koelsch, P.R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 567-573

II) Synthese von (2-Me-Inden)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>

20 13 g (100 mmol) 2-Me-Inden wurde in 400 cm<sup>3</sup> Diethylether gelöst und 62,5 cm<sup>3</sup> 1,6 n (100 mmol) n-Butyllithium-n-Hexan-Lösung innerhalb 1 h unter Eiskühlung zugetropft und dann 1 h bei ~35°C nachgerührt.

6,1 cm<sup>3</sup> (50 mmol) Dimethyldichlorsilan wurden in 50 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O vorgelegt und bei 0°C die Lithiosalzlösung innerhalb von 5 h zugetropft, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und über das Wochenende stehen gelassen.

Von abgesetztem Feststoff wurde abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Nach Extraktion mit kleinen Portionen n-Hexan wurde filtriert und eingengt. Es fielen 5,7 g (18,00 mmol) eines weißen Kristallisats an. Die Mutterlauge  
25 wurde eingengt und dann säulenchromatographisch (n-Hexan/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 9:1 vol.) gereinigt, wobei nochmals 2,5 g (7,9 mmol-52 %) Produkt (als Isomerengemisch) anfielen.

$r_F$  (SiO<sub>2</sub>; n-Hexan/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 9:1 vol.) = 0,37

Das 1-H-NMR-Spektrum zeigt die für ein Isomerengemisch zu erwartenden Signale in Verschiebung und Integrationsverhältnis.

30

III) Synthese von (2-Me-Ind)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

3 g (23 mmol) 2-Me-Inden wurden in 50 cm<sup>3</sup> THF gelöst und 14,4 cm<sup>3</sup> 1,6 n (23,04 mmol) n-Butyllithium-n-Hexan-Lösung zugetropft und dann 1 h bei 65°C gerührt. Danach wurde 1 cm<sup>3</sup> (11,5 mmol) 1,2-Dibromethan bei -78°C zu-  
35 gegeben, auf Raumtemperatur erwärmen lassen und 5 h gerührt. Nach Eindampfen wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>; n-Hexan/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 9:1 vol.).

Die produkthaltigen Fraktionen wurden vereinigt, eingedampft und in trockenem Ether aufgenommen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösemittel abgezogen.

Ausbeute: 1,6 g (5,59 mmol - 49 %) an Isomerengemisch

40  $r_F$  (SiO<sub>2</sub>; n-Hexan/H<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> 9:1 vol.) = 0,46

Das 1-H-NMR-Spektrum entspricht der Erwartung für ein Isomerengemisch in Signalverschiebung und Integration.

A) Synthese von rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid45 a. Synthese der Vorstufe rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid

1,68 g (5,31 mmol) des Chelatliganden Dimethylsilyl(2-methylinden)<sub>2</sub> wurden in 50 cm<sup>3</sup> THF gegeben und 663 cm<sup>3</sup> einer 1,6 n (10,61 mmol) n-BuLi-n-Hexan-Lösung zugetropft. Die Zugabe erfolgte bei Umgebungstemperatur innerhalb 0,5 h. Nach 2 stündigem Rühren bei ca. 35°C wurde das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit n-Pentan verrührt, abfiltriert und getrocknet.  
50

Das so erhaltene Dilithiosalz wurde bei -78°C zu einer Suspension von 1,24 g (5,32 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben und die Mischung 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur über Nacht wurde eingedampft. Das 1-H-NMR-Spektrum zeigte neben dem Vorliegen von etwas ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>, ein rac-meso-Gemisch. Nach Verrühren mit n-Pentan und Trocknen wurde der feste, gelbe Rückstand in THF suspendiert, abfiltriert  
55 und NMR-spektroskopisch untersucht. Diese drei Arbeitsschritte wurden mehrmals wiederholt; schließlich wurden 0,35 g (0,73 mmol-14 %) Produkt erhalten, in dem die rac-Form, nach 1-H-NMR, auf mehr als 17:1 angereichert war.

Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse und die folgenden NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 1,25 (s, 6H, Si-Me); 2,18 (s, 6H, 2-Me); 6,8 (s, 2H, 3-H-Ind); 6,92-7,75 (m, 8H, 4-7-H-Ind).

## b. Synthese des Endprodukts

0,56 g (1,17 mmol) der Vorstufe rac-Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid wurden in 70 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 40 mg PtO<sub>2</sub> in einen 200 cm<sup>3</sup>-NOVA-Rührautoklaven gegeben. Dann wurde 4 h bei Raumtemperatur unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 40 bar gerührt. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Toluol/n-Hexan (1:2 vol) ausgelaugt, filtriert und eingedampft. Nach Zugabe von n-Pentan wurde die erhaltene Suspension abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,34 g (0,7 mmol-60 %). Das 1-H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 100 MHz) zeigte folgende Signale:  $\delta$  = 0,90 (s, 6H, Me-Si); 1,43-1,93 (m, 8H, Indenyl-H); 2,10 (s, 6H, 2-Me); 2,44-3,37 (m, 8H, Indenyl-H); 6,05 (s, 2H, 3-H-Ind).

B) Synthese von rac-Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorida. Synthese der Vorstufe rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid

Zu 5,07 g (17,7 mmol) Ligand Ethylen(2-methylindenyl)<sub>2</sub> in 200 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur 14,2 cm<sup>3</sup> 2,5 n (35,4 mmol) n-BuLi-n-Hexan-Lösung innerhalb 1 h zugetropft und dann 3 h bei ca. 50 °C gerührt. Dabei geht ein zwischenzeitlich gebildeter Niederschlag wieder in Lösung. Über Nacht wurde stehengelassen.

6,68 g (17,7 mmol) ZrCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub> in 250 cm<sup>3</sup> THF wurden simultan mit obiger Dilithiosalzlösung zu ca. 50 cm<sup>3</sup> THF bei 50 °C zugetropft und dann 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Der Toluolextrakt des Eindampfrückstands wurde eingedampft. Nach Extraktion des Rückstands mit wenig THF wurde aus Toluol umkristallisiert. Dabei wurden 0,44 g (0,99 mmol-5,6 %) Produkt erhalten, wobei die rac-Form besser als 15:1 angereichert war.

Die Verbindung zeigte eine korrekte Elementaranalyse und die folgenden NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 2,08 (2s, 6H, 2-Me); 3,45-4,18 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 6,65 (2H, 3-H-Ind); 7,05-7,85 (m, 8H, 4-7-H-Ind).

## b. Synthese des Endproduktes

0,56 g (1,25 mmol) rac-Ethylen(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid wurden in 50 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 40 mg PtO<sub>2</sub> in einen 200 cm<sup>3</sup>-NOVA-Rührautoklaven gegeben. Dann wurde 2 h bei Raumtemperatur unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 40 bar gerührt. Es wurde zur Trockne eingedampft und im Hochvakuum bei ca. 100 °C Badtemperatur sublimiert. Dabei fielen 0,46 g (1,01 mmol-81 %) Produkt an. Die Elementaranalyse war korrekt, das 1-H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale:  $\delta$  = 1,46 - 1,92 (m, 8H, Indenyl-H); 2,14 (s, 6H, 2-Me); 2,49-2,73 (m, 6H, Indenyl-H und -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 2,89-3,49 (m, 6H, Indenyl-H); 6,06 (s, 2H, 3-H-Ind).

C) Synthese von rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl

0,27 g (0,56 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid wurden in 20 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O gelöst, die Lösung auf -50 °C gekühlt und 1,1 cm<sup>3</sup> einer 1,6 n (1,76 mmol) etherischen MeLi-Lösung zugetropft. Anschließend wurde bei 0 °C 1 h gerührt und nach Austausch des Lösemittels gegen n-Pentan 0,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der filtrierte Eindampfrückstand wurde im Hochvakuum sublimiert. Dabei wurden 0,21 g (0,47 mmol-83 %) Produkt erhalten, welches eine korrekte Elementaranalyse zeigte.

D) Synthese von rac-Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl

0,18 g (0,40 mmol) rac-Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid werden in 20 cm<sup>3</sup> Et<sub>2</sub>O gelöst, die Lösung auf -50 °C gekühlt und 1 cm<sup>3</sup> einer 1,6 n (1,6 mmol) etherischen MeLi-Lösung zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei 0 °C wurde das Lösungsmittel gegen n-Hexan ausgetauscht und 0,5 h bei Umgebungstemperatur gerührt. Nach Filtrieren und Eindampfen wurde sublimiert. Es wurden 0,13 g (0,31 mmol-79 %) Produkt mit korrekter Elementaranalyse erhalten.

E) Umsetzung von rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl mit [Me<sub>2</sub>NHPh][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

0,15 g (0,33 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl wurden zu 0,25 g (0,31 mmol) [Me<sub>2</sub>NHPh][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in 30 cm<sup>3</sup> Toluol gegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die, inzwischen intensiv gefärbte Lösung eingedampft, der Rückstand mit wenig n-Pentan extrahiert und dann im Vakuum getrocknet.

Für die Polymerisation wurde ein aliquoter Teil der Reaktionsmischung verwendet.

F) Umsetzung von rac-Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl mit [Bu<sub>3</sub>NH][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

0,12 g (0,29 mmol) rac-Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl wurden zu 0,14 g (0,28 mmol) [Bu<sub>3</sub>NH][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in 20 cm<sup>3</sup> Toluol gegeben. Es wurde 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt und die nun tief gefärbte Reaktionsmischung eingedampft, mit n-Pentan extrahiert und der etwas ölige Rückstand getrocknet.

Für die Polymerisation wurde ein aliquoter Teil der Reaktionsmischung verwendet.

#### Beispiel 1

Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt.

Dann wurden 35 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 17) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 5,3 mg (0,011 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid in 13,5 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und das Polymerisationssystem durch Aufheizung (innerhalb von 5 Minuten) auf 70 °C gebracht, und durch Kühlung 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 50,3 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 37 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 24 300 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,4;

II = 96,0 %; n<sub>iso</sub> = 62; Schmp. = 150 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 104 J/g.

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 19,5 mg (0,04 mmol) des Metallocens eingesetzt, die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.

Die Aktivität des Metallocens war 18,8 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 72 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 64 750 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1;

II = 96,0 %; n<sub>iso</sub> = 64; Schmp. = 154 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 109,5 J/g.

#### Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 58,0 mg (0,12 mmol) des Metallocens verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 30 °C.

Die Aktivität des Metallocens war 9,7 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 152 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 171 000 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;

II = 99,9 %; n<sub>iso</sub> = > 500; Schmp. = 160 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 103 J/g.

#### Vergleichsbeispiele A - H

Die Beispiele 1 bis 3 wurden wiederholt, verwendet wurden jedoch die Metallocene Dimethylsilyl(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (Metallocen 1), Dimethylsilyl(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (Metallocen 2) und Dimethylsilyl(1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (Metallocen 3)

Vergl.-beisp.	Metallocen	Polym.temp. [°C]	n <sub>iso</sub>	Schmp. [°C]	Δ H <sub>Schm.</sub> [J/g]
A	1	70	38	145	86,6
B	1	50	48	148	88,1
C	1	30	48	152	90,2
D	2	70	34	141	-
E	2	50	38	143	-
F	3	70	32	140	-
G	3	50	34	142	-
H	3	30	37	145	-

Der Vergleich der Vergleichsbeispiele F/G mit D/E belegt den positiven Einfluß des 4,5,6,7-Tetrahydroindenylliganden gegenüber Indenyl, die Vergleichsbeispiele F/G/H verglichen mit A/B/C zeigen den positiven Effekt der Substitution in 2-Position des Indenylliganden.

Verglichen mit den Beispielen 1 bis 3 führt jedoch nur die Kombination von Substitution in 2-Position verbunden mit dem Tetrahydroindenylsystem zu sehr hohen Schmelzpunkten und Schmelzwärmen und somit zu hoher Kristalli-

nität und Härte der Polymeren.

#### Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 6,8 mg (0,015 mmol) Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid eingesetzt.

Die Metallocenaktivität war 72,5 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 35 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 20 750 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,9;

II = 94,5 %; n<sub>iso</sub> = 34; Schmp. = 141 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 92,4 J/g.

#### Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt, es wurden jedoch 28,1 mg (0,062 mmol) des Metallocens verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.

Die Metallocenaktivität war 28,5 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 51 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 28 200 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;

II = 94,8 %; n<sub>iso</sub> = 35; Schmp. = 143 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 97,9 J/g.

#### Beispiel 6

Beispiel 4 wurde wiederholt, es wurden jedoch 50 mg (0,110 mmol) des Metallocens verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 30 °C.

Die Metallocenaktivität war 10,9 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 92 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 93 800 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;

II = 95,5 %; n<sub>iso</sub> = 48; Schmp. = 151 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 99,0 J/g.

#### Vergleichsbeispiele I - O

Die Beispiele 4 bis 6 wurden wiederholt, verwendet wurden jedoch die Metallocene Ethylen(1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (Metallocen 4) und Ethylen(2-Me-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid (Metallocen 5)

Vergl.-beisp.	Metallocen	Polym.temp. [°C]	n <sub>iso</sub>	Schmp. [°C]	ΔH <sub>Schm.</sub> [J/g]
I	4	70	23	132	64,9
K	4	50	30	138	78,1
L	4	30	29	137	78,6
M	5	70	25	134	77,0
N	5	50	30	138	78,9
O	5	30	32	138	78,6

Der Vergleich der Vergleichsbeispiele I bis O mit den Beispielen 4 bis 6 belegt den Einfluß der Substitution in 2-Position verbunden mit der Verwendung des Tetrahydroindenylsystems. n<sub>iso</sub>, Schmelzpunkt und Schmelzwärme sind bei den Beispielen 4 - 6 jeweils deutlich höher - somit ist auch die Kristallinität und die Härte der Polymeren deutlich verbessert.

#### Beispiel 7

Beispiel 2 wurde wiederholt, es wurden jedoch 15,0 mg (0,034 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl als Metallocen verwendet.

Die Aktivität des Metallocens betrug 21,9 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 75 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 69 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;

II = 96,3 %; n<sub>iso</sub> = 66; Schmp. = 156 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 107 J/g.

#### Beispiel 8

Beispiel 2 wurde wiederholt, es wurden jedoch 20,9 mg (0,05 mmol) rac-Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondimethyl als Metallocen verwendet.

Die Aktivität des Metallocens betrug 30,9 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 50 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 30 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1;

II = 95,0 %; n<sub>iso</sub> = 36; Schmp. = 144 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 98,5 J/g.

#### 5 Beispiel 9

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült. Dann wurden 1,6 dm<sup>3</sup> (entsprechend 0,1 bar) Wasserstoff und schließlich 10 dm<sup>3</sup> flüssiges Propylen sowie 29,2 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad war 17) zudosiert und bei 30 °C 10 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 17,0 mg (0,035 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)2zirkondichlorid in 11,2 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al) gelöst und nach 10 Minuten in den Reaktor gegeben. Bei 30 °C wurde 3 h polymerisiert.

Die Metallocenaktivität betrug 12,0 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 110 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 119 800 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0;

15 II = 99,8 %; n<sub>iso</sub> = > 500; Schmp. = 162 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 110,8 J/g

#### Beispiel 10

Es wurde verfahren wie in Beispiel 9, verwendet wurden jedoch 25,0 mg (0,055 mmol) rac-Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)2zirkondichlorid.

Die Metallocenaktivität betrug 12,5 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 66 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 62 400 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;

II = 96,7 %; n<sub>iso</sub> = 60; Schmp. = 153 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 104,7 J/g.

#### 25 Beispiel 11

Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen sowie mit 4,0 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (entsprechend 6 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad war 17) befüllt und bei 30 °C 15 Minuten gerührt.

30 Dann wurden 6 cm<sup>3</sup> der toluolischen Reaktionsmischung von rac-Dimethylsilyl(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)2zirkondimethyl und [Me<sub>2</sub>NHPh][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], die in der Metallocensynthese Punkt E) beschrieben wurde (entsprechend 30 mg (0,068 mmol) Metallocen), in den Kessel dosiert. Bei 50 °C wurde 2 h polymerisiert.

Die Metallocenaktivität betrug 15,9 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 76 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 70 900 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,3;

35 II = 96,1 %; n<sub>iso</sub> = 65; Schmp. = 155 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 104,4 J/g.

#### Beispiel 12

Es wurde wie in Beispiel 11 verfahren, verwendet wurden jedoch 5 cm<sup>3</sup> der toluolischen Reaktionsmischung von rac-Ethylen(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)2zirkondimethyl und [Bu<sub>3</sub>NH][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], die in der Metallocensynthese Punkt F) beschrieben wurde (entsprechend 30 mg (0,073 mmol) Metallocen).

Die Metallocenaktivität betrug 24,0 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 50 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 30 100 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;

45 II = 95,0 %; n<sub>iso</sub> = 37; Schmp. = 142 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 97,0 J/g.

#### Beispiel 13

Beispiel 11 wurde wiederholt, statt der Methylaluminioxanlösung wurde jedoch eine toluolische Trimethylaluminiumlösung (8 mmol Al) verwendet.

50 Die Metallocenaktivität betrug 14,0 kgPP/g Metallocen x h.

VZ = 96 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 64 100 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2;

II = 96,0 %; n<sub>iso</sub> = 64; Schmp. = 154 °C; ΔH<sub>Schm.</sub> = 107,3 J/g.

#### Beispiel 14

55

Beispiel 13 wurde wiederholt, es wurde jedoch kein Trimethylaluminium in der Polymerisation verwendet.

Das eingesetzte Propylen wurde vor Zugabe in das Polymerisationssystem mit Triethylaluminium (1 mmol AlEt<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> Propylen) gereinigt, die Reaktionsprodukte und AlEt<sub>3</sub> wurden destillativ abgetrennt.

Die Metallocenaktivität betrug 15,0 kgPP/g Metallocen x h.  
 $VZ = 70 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $M_w = 65\,000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w/M_n = 2,2$ ;  
 $II = 96,0 \%$ ;  $n_{iso} = 64$ ;  $Schmp. = 155 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H_{Schm.} = 106,0 \text{ J/g}$ .

#### 5 Beispiel 15

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20 °C mit 10 dm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 - 120 °C gefüllt.

10 Dann wurde der Gasraum des Kessels durch 5-maliges Aufdrücken von 2 bar Ethylen und Entspannen stickstofffrei gespült. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 45 mmol Al, Molmasse nach krysoskopischer Bestimmung 750 g/mol) zugegeben.

Unter Rühren wurde der Reaktorinhalt innerhalb von 15 Minuten auf 60 °C aufgeheizt und durch Zugabe von Ethylen wurde bei 250 Upm Rührgeschwindigkeit der Gesamtdruck auf 5 bar eingestellt.

15 Parallel dazu wurden 4,7 mg (0,01 mmol) rac-Ethylen-(2-Me-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirkondichlorid in 20 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die Lösung in den Reaktor gegeben, das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und durch entsprechende Kühlung 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Gesamtdruck wurde während dieser Zeit durch entsprechende Zufuhr von Ethylen bei 5 bar gehalten.

20 Es wurden 550 g Polyethylen erhalten, entsprechend einer Metallocenaktivität von 117,0 kgPE/g Metallocen x h. Die Viskositätszahl betrug 491 cm<sup>3</sup>/g.

#### Beispiel 16

25 Beispiel 3 wurde wiederholt, als Aluminioxan wurde jedoch Isobutylmethylaluminioxan in gleicher Al-Konzentration und -Menge verwendet. Isobutylmethylaluminioxan wurde durch Umsetzung einer Mischung von IsobutylAlMe<sub>2</sub> und AlMe<sub>3</sub> mit Wasser in Heptan erhalten (9 Mol.-% Isobutyl- und 91 Mol.-% Me-Einheiten). Die Aktivität betrug 9,2 kgPP/g Metallocen x h, der Schmelzpunkt des Polymeren lag bei 159 °C.

#### Beispiel 17

30 Beispiel 3 wurde wiederholt, als Aluminioxan wurde jedoch Hydridomethylaluminioxan in gleicher Al-Konzentration und Menge verwendet. Hydridomethylaluminioxan wurde durch Umsetzung von Me<sub>2</sub>AlH mit Wasser in Toluol erhalten (enthält 12 Mol.-% H- und 88 Mol.-% Me-Einheiten). Die Aktivität betrug 6,2 kgPP/g Metallocen x h, der Schmelzpunkt des Polymeren lag bei 158 °C.

#### 35 Beispiel 18

Ein trockener 70-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff und Propylen gespült und mit 40 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 180 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 270 mmol Aluminioxan, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $p = 17$ ) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 50 g Ethylen eindosiert. Parallel dazu wurden 10,6 mg (0,02 mmol) rac-Dimethylsilyl (2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub> zirkondichlorid in 20 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (30 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert.

45 Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und dieser innerhalb von 10 Minuten auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C gebracht. Es wurden 4 h polymerisiert und dabei weitere 100 g Ethylen kontinuierlich zudosiert. Die Polymerisation wurde mit CO<sub>2</sub>-Gas gestoppt, überschüssiges Monomer abgegast und das Produkt bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 2,25 kg statistisches Propylen-Ethylen-Copolymer mit 6,2 Gew.-% Ethylengehalt.  $VZ = 82 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 74500 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 2,2$ , weitgehend isolierter Ethyleneinbau mit einer mittleren C<sub>2</sub>-Blocklänge < 1,2 (NMR, <sup>13</sup>C).

#### 50 Beispiel 19

Beispiel 1 wurde mit 65 °C Polymerisationstemperatur wiederholt, nach 3 h Polymerisation (Stufe 1), wurden jedoch zusätzlich 500 g Ethylen verteilt über weitere 3 h Polymerisationszeit zugegeben (Stufe 2). Die Aktivität des Metallocens betrug 78,6 kg C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Blockcopolymer/g Metallocen x h.

55 Das Copolymer enthielt 18,4 % Ethylen. Der extrahierbare Weichphasengehalt (C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Kautschuk) belief sich auf 60 %. Das Produkt weist eine sehr gute Tieftemperatur-Schlagzähigkeit auf ( $a_{kv}$  nach DIN 53453, Spritzkörper) bei 23 °C, 0 °C und -20 °C: ohne Bruch, -40 °C: 62,0 mJ mm<sup>-2</sup>. Die Kugeldruckhärte (nach DIN 53456, Preßkörper, 3 h bei

140 °C getempert, 132 N) betrug 36 Nm<sup>2</sup>.

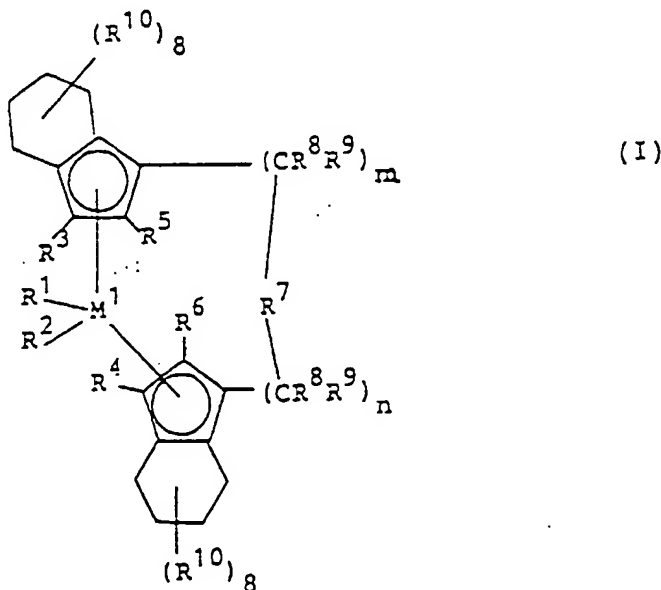
Abkürzungen:

Me = Methyl, Et = Ethyl, Bu = Butyl, Ph = Phenyl,

THF = Tetrahydrofuran, PE = Polyethylen, PP = Polypropylen

## Patentansprüche

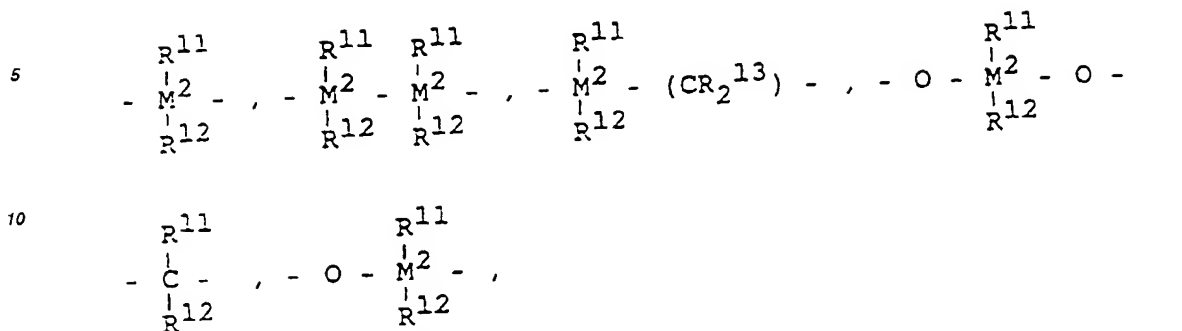
- Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$ , worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Cokatalysator besteht, wobei der Cokatalysator ein Aluminoxan und/oder eine salzartige Verbindung der Formel  $R_xNH_{4-x}BR'_4$  oder der Formel  $R_3PHBR'_4$  ist, worin  $x = 1, 2$  oder  $3$  ist,  $R$  = Alkyl oder Aryl gleich oder verschieden sind und  $R'$  = Aryl sind, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I ist,



worin

- $M^1$  ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,
- $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,
- $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, einen  $-NR_2^{15}$ ,  $-SR^{15}$ ,  $-OSiR_3^{15}$ ,  $-SiR_3^{15}$  oder  $-PR_2^{15}$ -Rest bedeuten, worin  $R^{15}$  ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe oder eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe ist,
- $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sind und die für  $R^3$  und  $R^4$  genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß  $R^5$  und  $R^6$  nicht Wasserstoff sind,



R<sup>7</sup>

=BR<sup>11</sup>, =AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> oder =P(O)R<sup>11</sup> ist,

wobei

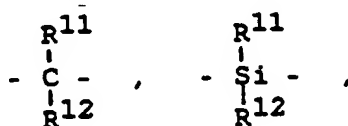
R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> oder R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup> genannte Bedeutung haben,

m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist, und die Reste R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und die für R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> genannte Bedeutung haben.

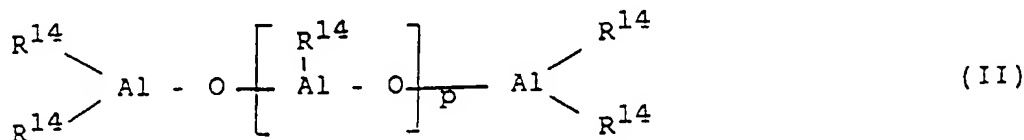
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I M<sup>1</sup> Zr oder Hf, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R<sup>7</sup> einen Rest



n plus m null oder 1 und R<sup>10</sup> Wasserstoff bedeuten.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondimethyl oder rac-Ethylen(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>-zirkondimethyl ist.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin der Cokatalysator ein Aluminoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel III



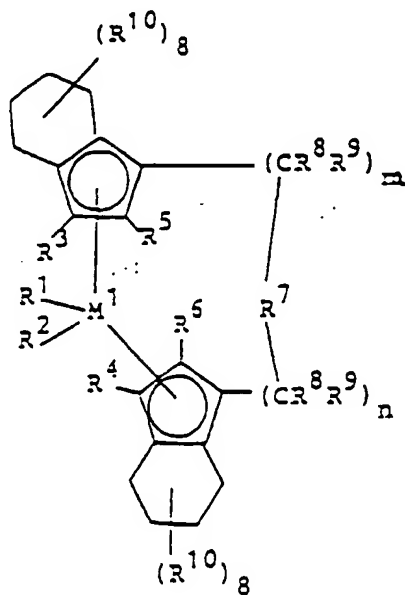
für den cyclischen Typ ist,

wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste  $R^{14}$  gleich oder verschieden sein können und eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 bedeutet.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin das Metallocen auf einen Träger aufgebracht ist.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin das Metallocen vorpolymerisiert ist.
7. Verwendung eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen der Formel I gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als Übergangsmetallverbindung und einem Cokatalysator besteht, wobei der Cokatalysator ein Aluminoxan und/oder eine salzartige Verbindung der Formel  $R_xNH_{4-x}Br'_4$  oder der Formel  $R_3PHBR'_4$  ist, worin x = 1, 2 oder 3 ist, R = Alkyl oder Aryl gleich oder verschieden sind und  $R'$  = Aryl sind, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann, zur Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$ , worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können

## Claims

1. A process for the preparation of an olefin polymer by polymerization or copolymerization of an olefin of the formula  $R^a-CH=CH-R^b$ , in which  $R^a$  and  $R^b$  are identical or different and are a hydrogen atom or a hydrocarbon radical having 1 to 14 carbon atoms, or  $R^a$  and  $R^b$ , together with the atoms binding them, may form a ring, at a temperature of  $-60$  to  $200^\circ C$ , at a pressure of 0.5 to 100 bar, in solution, in suspension or in the gas phase, in the presence of a catalyst which is composed of a metallocene as a transition metal compound and a cocatalyst, the cocatalyst being an aluminoxane and/or a salt-like compound of the formula  $R_xNH_{4-x}Br'_4$  or of the formula  $R_3PHBR'_4$ , in which x is 1, 2 or 3, each R are identical or different alkyl or aryl and  $R'$  are aryl, which may also be fluorinated or partially fluorinated, wherein the metallocene is a compound of the formula I



in which

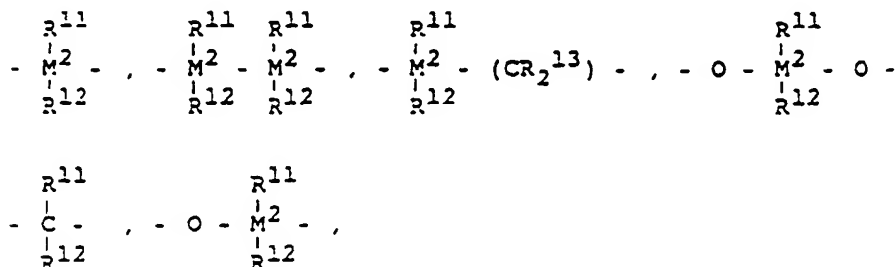
M<sup>1</sup> is a metal of group IVb, Vb or Vlb of the Periodic Table,

R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different and are a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryloxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkylaryl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkenyl group or a halogen atom,

R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group which may be halogenated, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, a -NR<sub>2</sub><sup>15</sup>, -SR<sup>15</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>15</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>15</sup> or -PR<sub>2</sub><sup>15</sup> radical, in which R<sup>15</sup> is a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group or a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group,

R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are identical or different and have the meaning stated for R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, with the proviso that R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are not hydrogen,

R<sup>7</sup> is



=BR<sup>11</sup>, =AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> or =P(O)R<sup>11</sup>,

where

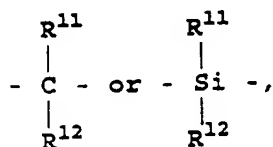
R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-fluoroalkyl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-fluoroaryl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkyl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkenyl group or a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkylaryl group, or R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup> or R<sup>11</sup> and R<sup>13</sup>, together with the atoms binding them, each form a ring,

M<sup>2</sup> is silicon, germanium or tin,

R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> are identical or different and have the meaning stated for R<sup>11</sup>,

m and n are identical or different and are zero, 1 or 2, m plus n being zero, 1 or 2, and the radicals R<sup>10</sup> are identical or different and have the meaning stated for R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup>.

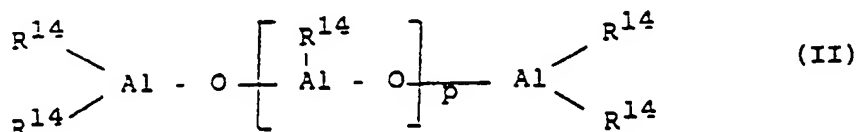
2. The process as claimed in claim 1, wherein, in formula I, M<sup>1</sup> is Zr or Hf, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different and are methyl or chlorine, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are hydrogen, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are identical or different and are methyl, ethyl or trifluoromethyl, R<sup>7</sup> is a radical



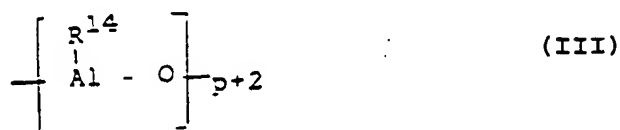
n plus m is zero or 1 and R<sup>10</sup> is hydrogen.

3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the compound of the formula I is rac-dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-ethylene (2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconium dichloride, rac-dimethylsilyl-(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconiumdimethyl or rac-ethylene(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)<sub>2</sub>zirconiumdimethyl.

4. The process as claimed in one or more of claims 1 to 3, in which the cocatalyst is an aluminoxane of the formula (II)



for the linear type and/or of the formula III



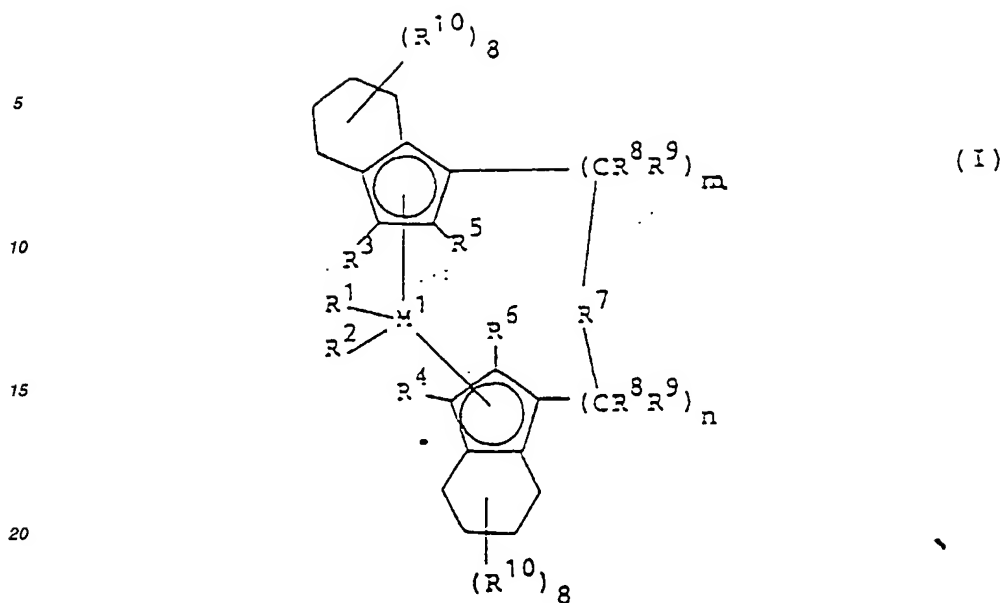
for the cyclic type,

where, in the formulae (II) and (III), the radicals  $\text{R}^{14}$  may be identical or different and are a  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -alkyl group, a  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -aryl group or hydrogen and  $p$  is an integer of from 2 to 50.

5. The process as claimed in one or more of claims 1 to 4, in which the metallocene is applied to a carrier.
6. The process as claimed in one or more of claims 1 to 5, in which the metallocene is prepolymerized.
7. The use of a catalyst which is composed of a metallocene of the formula I as claimed in one or more of claims 1 to 3 as a transition metal compound and a cocatalyst, the cocatalyst being an aluminoxane and/or a salt-like compound of the formula  $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_4$  or of the formula  $\text{R}_3\text{PHBR}'_4$ , in which  $x$  is 1, 2 or 3, each  $\text{R}$  are identical or different alkyl or aryl and  $\text{R}'$  are aryl, which may also be fluorinated or partially fluorinated, for the polymerization or copolymerization of an olefin of the formula  $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$ , in which  $\text{R}^a$  and  $\text{R}^b$  are identical or different and are a hydrogen atom or a hydrocarbon radical having 1 to 14 carbon atoms, or  $\text{R}^a$  and  $\text{R}^b$ , together with the atoms binding them, may form a ring.

## Revendications

1. Procédé pour préparer un polymère oléfinique par polymérisation ou copolymérisation d'une oléfine de formule  $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$ , dans laquelle  $\text{R}^a$  et  $\text{R}^b$  sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant de 1 à 14 atomes de carbone, ou bien  $\text{R}^a$  et  $\text{R}^b$ , avec les atomes qui les relient, peuvent former un noyau, à une température de  $-60$  à  $200^\circ\text{C}$ , sous une pression de 0,5 à 100 bar, en solution, en suspension ou en phase gazeuse, en présence d'un catalyseur, qui est constitué d'un métallocène comme composé d'un métal de transition, ainsi que d'un co-catalyseur, le co-catalyseur pouvant être un aluminoxane et/ou d'un composé de type sel, de formule  $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_4$ , ou encore de formule  $\text{R}_3\text{PHBR}'_4$ , où  $x$  vaut 1, 2 ou 3, les radicaux  $\text{R}$  sont des groupes alkyle ou aryle identiques ou différents, et les radicaux  $\text{R}'$  sont des groupes aryle, qui peuvent aussi être fluorés ou partiellement fluorés, caractérisé en ce que le métallocène est un composé de formule (I)



25 dans laquelle

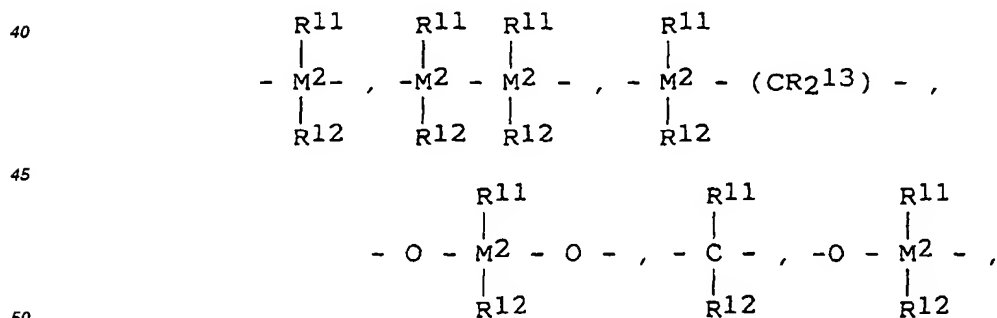
M<sup>1</sup> est un métal du Groupe IVb, Vb ou VIb du système périodique,

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryloxy en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe alkylaryle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> ou un atome d'halogène,

R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> pouvant être halogéné, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un radical -NR<sub>2</sub><sup>15</sup>, -SR<sup>15</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>15</sup>, -SiR<sub>3</sub><sup>15</sup> ou -PR<sub>2</sub><sup>15</sup>, où R<sup>15</sup> est un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>,

R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont identiques ou différents et ont les significations données pour R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, du moment que R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> ne sont pas des hydrogènes,

R<sup>7</sup> est



=BR<sup>11</sup>, =AlR<sup>11</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>11</sup>, =CO, =PR<sup>11</sup> ou =P(O)R<sup>11</sup>,

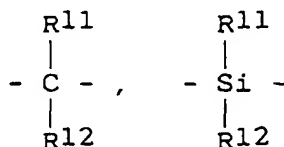
où

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> et R<sup>13</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe fluoralkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe fluoraryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, un groupe arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, un groupe alkylaryle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, ou bien R<sup>11</sup> et R<sup>12</sup>, ou R<sup>11</sup> et R<sup>13</sup>, forment un noyau avec les atomes qui les relient,

M<sup>2</sup> est le silicium, le germanium ou l'étain,

$R^8$  et  $R^9$  sont identiques ou différents et ont les significations données pour  $R^{11}$ ,  
 $m$  et  $n$  sont identiques ou différents et valent chacun zéro, 1 ou 2, la somme de  $m$  et de  $n$  valant 0, 1 ou 2, et  
les radicaux  $R^{10}$  sont identiques ou différents et ont les significations données pour  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  et  $R^{13}$ .

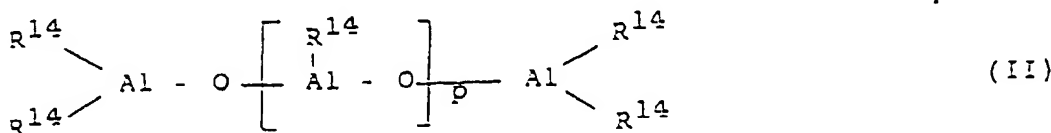
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule (I),  $M^1$  est Zr ou Hf,  $R^1$  et  $R^2$  sont identiques ou différents et représentent des radicaux méthyle ou chloro,  $R^3$  et  $R^4$  sont des hydrogènes,  $R^5$  et  $R^6$  sont identiques ou différents et représentent chacun le radical méthyle, éthyle ou trifluorométhyle,  $R^7$  est un radical



la somme de  $n$  et  $m$  vaut zéro ou 1, et  $R^{10}$  est un hydrogène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est le dichlorure de rac-diméthylsilyl(2-méthyl-4,5,6,7-tétrahydro-1-indényle)<sub>2</sub>zirconium, le dichlorure de rac-éthylène(2-méthyl-4,5,6,7-tétrahydro-1-indényle)<sub>2</sub>-zirconium, le rac-diméthylsilyl(2-méthyl-4,5,6,7-tétrahydro-1-indényle)<sub>2</sub>-zirconiumdiméthyle ou le rac-éthylène(2-méthyl-4,5,6,7-tétrahydro-1-indényle)<sub>2</sub>-zirconiumdiméthyle.

4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans lequel le co-catalyseur est un aluminoxane de formule (II)



pour le type linéaire et/ou de formule (III)



pour le type cyclique,

où, dans les formules (II) et (III), les radicaux  $R^{14}$  peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_6$ , un groupe aryle en  $C_6$ - $C_{18}$  ou un hydrogène, et  $p$  est un nombre entier de 2 à 50.

5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans lequel le métallocène est appliqué sur un support.

6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, dans lequel le métallocène est prépolymérisé.

7. Utilisation d'un catalyseur constitué d'un métallocène de formule (I) selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, comme composé d'un métal de transition, et d'un co-catalyseur, le co-catalyseur pouvant être un aluminoxane et/ou d'un composé de type sel, de formule  $R_xNH_{4-x}BR'_4$ , ou encore de formule  $R_3PHBR'_4$ , où  $x$  vaut 1, 2 ou 3, les radicaux  $R$  sont des groupes alkyle ou aryle identiques ou différents, et les radicaux  $R'$  sont des groupes aryle, qui peuvent aussi être fluorés ou partiellement fluorés, pour polymériser ou copolymériser une oléfine de formule  $R^aCH=CHR^b$ , où  $R^a$  et  $R^b$  sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant de 1 à 14 atomes de carbone, ou encore  $R^a$  et  $R^b$  peuvent former un noyau avec les atomes qui les relient.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**